

塩化メチレンよりヘキサメチレンテトラミンの合成

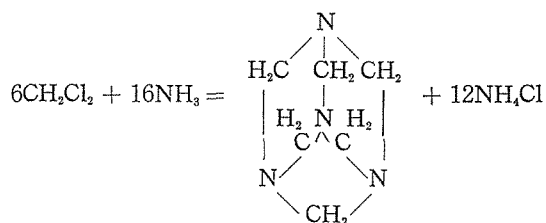
森 田 稷

工 学 部 化学工学科

1. 緒 言

ヘキサメチレンテトラミン(以下ヘキサミンと略称する)はフェノール樹脂, 尿素樹脂の最終硬化剤として重要であり, 医薬品・火薬原料としても重要な工業製品となっている。ヘキサミンは当初は炭安とホルムアルデヒドとアンモニアから, ついで塩化メチレンとアンモニアからの製法が実施され, 現今ではホルムアルデヒドとアンモニアから製造されている。以上のような製造法の経済的評価は別として, 筆者は, 以前天然ガスの塩素化利用が提唱されたとき, 本法によるヘキサミンの合成研究を行ない, 従来の研究とは一段優れた成果をおさめ, 他のアミノ化の場合にも関連のある二三の事実を発見し, 特許¹⁾を取得したが, 当時の事情によりその内容は未発表のまま, 放置された。しかしこの特許は関係者の注目を惹き, 関係書籍²⁾にも引用されたので, 詳細発表について責任を感じていたので, 当時のデータを公表し責を果したい。

塩化メチレンとアンモニアとの合成反応はつぎの式で示される。



文献によれば当初は結晶分離は行われず, ヘキサミンは溶剤抽出による再結晶法により得たが, C. B. Carter³⁾はこの方法について詳細な研究を行ない, 1924~27年間に多数の特許を取得しているが報文は全くない。

Carterの特許を要約すれば, (1)アンモニアを理論量の数倍用いることにより収率は増加する。(2)反応は比較的小さいが100%の収率でヘキサミンを得る条件を示し(表1参照)

表 1 ヘキサミン収率100%となる条件 (C. B. Carter による)

NH ₃	反応温度(°C)	反応時間(hr)	反応圧力(kg/cm ²)
34%	60	150	—
	100	9	7~9
	120	3	10.5
液 安	100	20	—

(3)反応後アンモニアを吹込んでアンモニアを濃厚とすれば、ヘキサミンの溶解度を減じ、副生塩安の溶解度を増し、ヘキサミン結晶のみを分離できることを発見し、(4)ヘキサミンの抽出溶剤を検討している。

筆者は、Carter の研究を再検討し、再現できることを確認したが、アンモニア濃度の影響について充分研究がなされていないことを知り、検討を加えた。その結果、最適条件を見いだすことにより、反応速度を増大せしめ、反応時間を $1/12 \sim 1/18$ 程度に短縮できると同時に連続操作の可能なことを明らかにした。また一般的に脂肪族ハロゲン化物のアミン化に際し、アンモニアと反応させる際の水の存在について考察を行った。

2. 実験方法および分析方法

2・1 実験方法

回転式オートクレープを用い、50mlの3mm肉厚のガラス製封管に塩化メチレン(CH_2Cl_2)およびアンモニア水または液安を封入し、図1のようにおさめ、封管外側には内部と同一

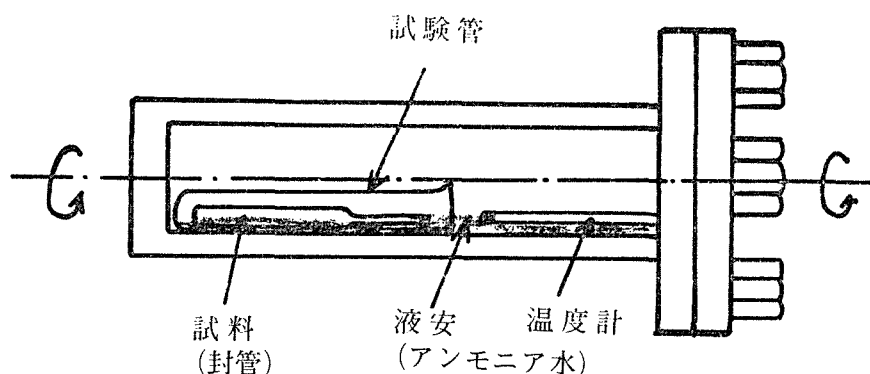


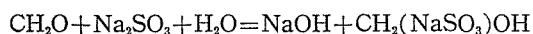
図1 使用オートクレイヴ断面

濃度のアンモニア水または液安を存在せしめ、封管内外の圧力をバランスさせた。加熱は所定温度までの上昇時間をなるべく短かく、10分以内とするため、炉を前以て加熱しておいた。温度の測定は封管外部で行い、反応時間後はオートクレープを水冷により冷却した。攪拌はオートクレープ内壁内の封管の動揺によるもので、オートクレープの回転は毎分60回転である。

2・2 分析および分離方法

反応条件によって反応終了後の内容物の形態が異なる。ヘキサミン結晶、塩安結晶などが析出している場合もあり、均一透明溶液となっている場合もあり得る。(これについてはあとで論ずる。)分析方法としてはつぎの方法によった。

- (1) 生成液を硫酸々性として蒸留し、ヘキサミンをホルムアルデヒドと硫酸に変化させ、過剰のアンモニアも硫酸として全液を留出し、生成ホルムアルデヒド水を、亜硫酸ソーダ法にて定量した⁴⁾。すなわち



にしたがい、NaOH をチモールブルーを指示薬として硫酸規定液で中和し、ヘキサミン量を計算する。

- (2) 生成液を室温にしたのち、クロロホルムにてヘキサミンを抽出し、クロロホルムを留出してヘキサミン結晶を得、抽出残液中の無機クロルイオンを硝酸銀規定水溶液で滴定し塩化アンモニウム量を計算する。
- (3) 濃厚アンモニア水溶液から汙過のみでヘキサミン結晶を分離でき、その結晶の純度は100%に近い。(2)(3)の場合、ヘキサミンは(1)に比し、1~2%少く数値が出るが、その差は誤差範囲である。主として(1)の方法によった。

ヘキサミンの溶剤に対する溶解度については F. Ütz の報告⁵⁾があり、その内の若干例と Carter 氏らがしらべたアンモニア水および液安への溶解度の代表例を表 2 に示した。

表 2 ヘキサミンの溶解度

溶 剤	溶解度 (室温)
石油 エーテル	不 溶
エチルエーテル	0.06
二 硫 化 炭 素	0.17
ア セ ト ン	0.15
ペ ン ゼ ン	0.23
四 塩 化 炭 素	0.85
エチルアルコール	2.89
メ タ ノ ール	7.25
クロロホルム	13.40

なお水には0°Cで47.3 g/100 g, 100°Cでは46.3 g/100 gのヘキサミンが溶解する。

塩安のアンモニア水への溶解度は Gumelin 等⁶⁾に示されているが、塩安は水に対し0°Cにて25.0 g/100 g 液安では0°Cでは39.95 g/100 g 溶解し、アンモニア存在により、より多く溶解する。本反応の条件では、塩安は常に溶解している。ヘキサミンは25~35%のアンモニア水に可成り溶解するが、80~100%のアンモニア水あるいは液安に対しほとんど全量のヘキサミンが析

出する。しかしこの分離法は工業的には重要であるが分析には採用しなかった。

3. 実験結果

3・1アンモニア使用量と収率の関係

25%, 34%のアンモニア水を用い、アンモニア量を理論量の100%, 200%, 300%, 400

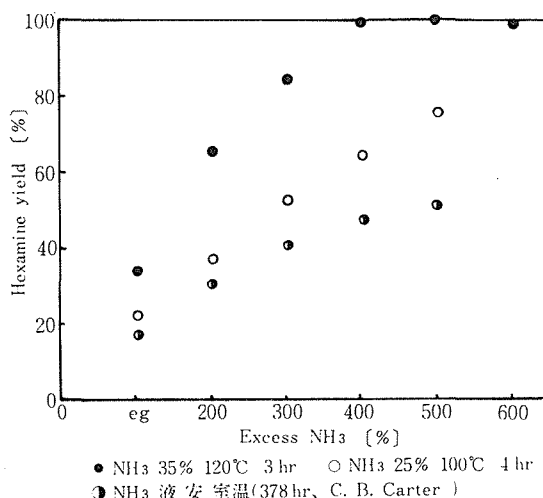


図 2 ヘキサミン収率とアンモニア過剰度の関係

%過剰裡に用いた場合のヘキサミン収率への影響を図2に示した。すなわち、アンモニア使用量が400%~500%用いたとき最高収率を示した。これはアンモニア水の使用量がこの反応に大きく影響を及ぼすことを示すものである。

この実験結果は特許に示す C. B Carter のデータと大差がない。尚、液安を用いた場合も同様な結果を示した。

3・2 反応温度、反応時間と収率の関係

3・1と同様34%アンモニア水を使用し、理論量の400%過剰のアンモニアを用いたときのヘキサミン収率と反応温度および反応時間の関係を図3に示した。

液安を用い400%の過剰の下に反応させた結果も図3に示したが意外に反応速度がおそいことがわかった。

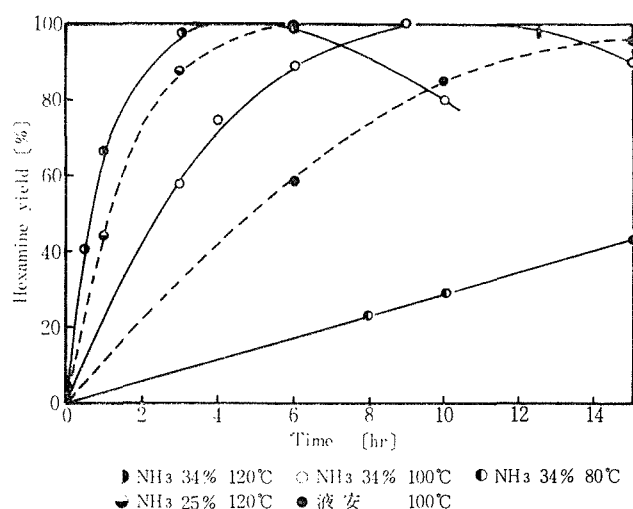


図3 ヘキサミン収率と反応時間の関係 (NH₃理論量の400%過剰)

図3を見ると34%アンモニア水を用いた場合、反応温度120°C, 100°Cではそれぞれ3時間, 9時間でヘキサミンの収率は99~100%と理論量に達する。また液安の場合は120°C, 100°Cにおいて6時間, 20時間でヘキサミンの収率は99~100%に達し, 34%アンモニアの場合よりやや反応速度が小さくなった。

3・3 アンモニア濃度と収率の関係

図2および図3で見られるとおり、液安の場合は意外に反応速度がおそいのがめだっている。筆者はアンモニア濃度が34%以上で液安までの中間の濃度について検討した結果、最適な濃度範囲があることを見出した。

反応温度を80°C, 反応時間を6時間, アンモニア過剰量を400%とすると、アンモニア濃度対ヘキサミン収率の関係は図4のとおりとなった。すなわち80~90%のアンモニア水使用の場合最も収率が高いことがわかった。

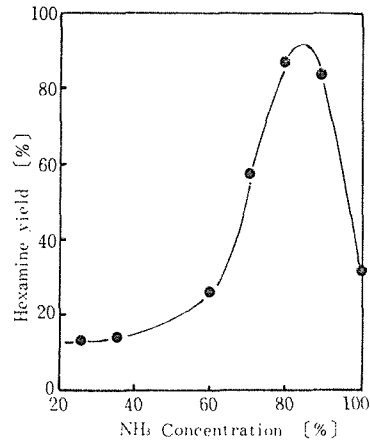


図 4 ヘキサミン収率対アンモニア濃度
反応温度80°C, 反応時間 6 hr, アンモニア400%過剰

3・4 アンモニア濃度80%における反応時間とヘキサミン収率

80%のアンモニア水を用いた時の反応時間, 反応温度とヘキサミン収率の関係の例を表3および図5に示す。

表 3 アンモニア濃度80%における反応時間とヘキサミンおよび塩安収率 (一例)

反応条件		ヘキサミン		塩 安	
温度	時間	g	%	g	%
100	10分	0.40	43.0	1.8	37.8
"	30	0.92	99.0	4.8	100.0
"	60	0.90	96.7	4.7	96.7
"	120	0.85	91.4	4.7	96.7
120	1分	0.60	64.5	3.5	73.0
"	10	0.91	98.0	4.8	100.0
"	30	0.92	99.0	4.9	102.0
"	60	0.90	96.7	4.8	100.0
"	120	0.75	80.7	4.8	100.0

CH₂Cl₂ 3.4g
80%NH₃ 400%過剰

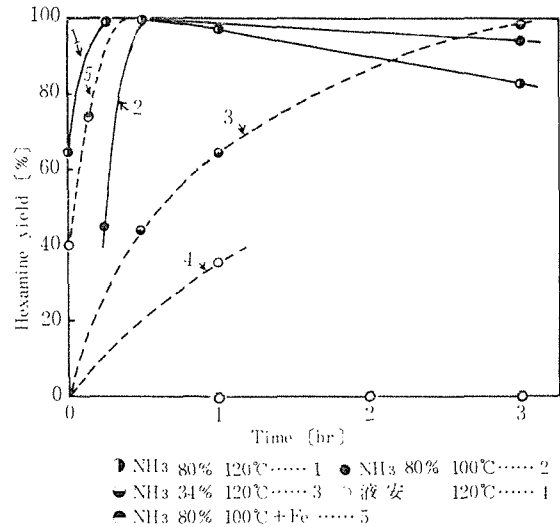


図 5 アンモニア濃度80%における
ヘキサミン収率

表3のうち, ヘキサミン収率はとくにクロロホルムによるヘキサミン抽出再結晶により得られた値で, 塩安は濃縮による実収得量であるが, 分析方法(1), すなわち生成物の酸分解によって生成したホルムアルデヒドより得たヘキサミン量とは大体一致している。

表3および図5の結果は100°Cでは30分, 120°Cでは10分程度の反応時間で, ヘキサミン収率は理論量に達することを示している。

3・5 反応温度と圧力

80%アンモニア水を理論量の400% 過剰使用し120°C で反応せしめたとき（図5参照）の温度および圧力変化を図6に示した。この反応では昇温に15分を要したが、少なくとも60°C以下では反応速度は非常におそいと考えられるから、推定される圧力は点線のように変化しているはずである。80%アンモニア水の120°Cにおける圧力はほぼ70 kg/cm^2 である。

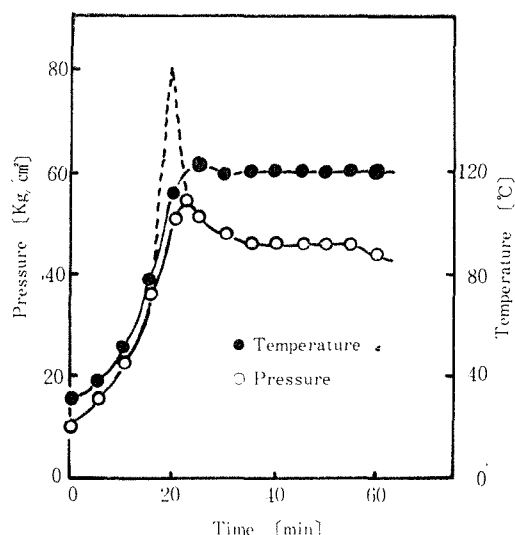


図6 圧力および温度の時間的变化

反応条件120°C 80% NH_3 400% NH_3 excess（理論量の）

3・6 混入金属イオンの反応速度に及ぼす影響

以上の反応はいずれもガラス製封管内で反応を行ったものであるが、実際には反応溶器の腐しょくなどによる金属イオンの流入が考えられるので、鉄分存在下に実験を行った結果および、封管を使用せずオートクレーブに直接仕込んだ結果を表4に示す。この表から

表4 鉄イオンの影響

$\text{Fe}\% : \text{Fe溶解量}(\text{g}) / (80\%\text{NH}_3)(\text{g}) \times 100\%$

反 応 条 件					ヘ キ サ ミ ン	
温度(°C)	時間(分)	$\text{CH}_2\text{Cl}_2(\text{g})$	80% $\text{NH}_3(\text{g})$	Fe %	g	%
100	10	3.4	11.4	0.026	0.70	75.0
"	30	"	"	"	0.92	99.0
"	60	"	"	"	0.94	100.0
"	10	"	"	0.053	0.35	36.0
"	10	"	"	0.079	0.30	32.3
"	"	"	"	0	0.34	43.0

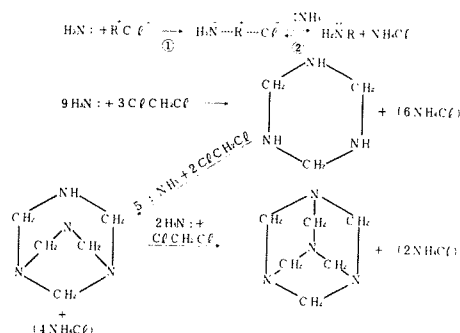
鉄が少量（80%アンモニア水中3 mg ）存在したとき反応速度は増大し、鉄がさらに少し増加（80%アンモニア水中6～9 mg ）すると反応を抑制することがわかった。図5の⑤に実験結果を破線で示した。また封管を使用せず、18—8鋼のオートクレーブに直接35%アン

モニア水を封入した場合は反応速度は低下した。

4. 考 察

この反応の機構は一般的に表 5 のように示されよう。アンモニア水を多量要するところから反応はアンモニア水相で行われ、塩化メチレンがアンモニア水相へイオン化しつつ拡散し、アンモニアと反応するものと思われる。アンモニアの濃度および量の増加が著しく反応速度を増大させることより、置換 S_N2 反応であろうと思われる。この場合は表 5 中の第一段階の律速があると思われる。しかし液安の場合は、80~90%の場合に比べると添加されたアンモニア量は等しく、濃度もほぼ等しいので同じ置換二分子反応であれば反応速度に大差は生じない筈である。ただ80~90%の場合は水の存在で、イオン化を容易にしている点が異なるところから、液安中では塩化メチレンのイオン化がおそい点が律速であろう (S_N1 反応) と考えられる。しかし反応は逐次反応で複雑であるので結論を下すには更に十分な検討が必要である。

表 5 反 応 機 構



本反応において34%アンモニア水使用の場合の反応速度を1として、液安、80~90%アンモニア水使用の場合の相対速度を示せば表 6 のとおりとなる。

表 6 ヘキサミン合成の相対反応速度 (同一反応条件下)

34%アンモニア水	液 安	80~90%アンモニア水
1	0.4~0.5	12 ~ 18

筆者は液安では反応速度は小さいが、これに少量の水を加えることにより、反応時間を3時間程度から10~15分程度に短縮したが、その原因は上記の機構中に見られるように塩化エチレンの液安に対するイオン化速度より80~90%アンモニア水に対するイオン化速度はるかに大きいことに原因したものと思われる。これは他の有機ハロゲン化物のアミノ化に際しても同様のことが言えるものと思われる。

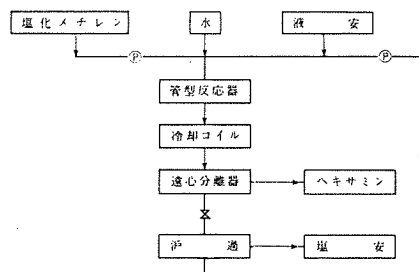
従来この反応では25~35%アンモニア水を用いると反応時間、収率ともに大差を生ぜず、100%のヘキサミンを得るには120°Cで3時間を要し、液安では約6時間を要したの

で、結局34%のアンモニア水の使用で満足したものと思われる。しかしこの場合は肝心のヘキサミンの結晶は得られず、溶剤抽出法によるか、反応後にアンモニアを吹込んで濃度を増加し、ヘキサミンの結晶を得たものと思われる。しかし、80~90%のアンモニア水を用いるときは反応速度が大であるかばかりでなく、80~90%のアンモニア水にヘキサミンの溶解度が小さいことより、反応後冷却のみの行ってヘキサミン結晶を濾過取得することができた。さらに濾液を、落圧してアンモニアガスを回収、常圧において析出する塩化アンモニア結晶を濾過分離させ、その濾液にアンモニアを吹込み所定濃度のアンモニア水として反応を行う一連の工程を案出することができた。その工程を表7に示した。

しかし本反応は約130Kcal/mol の発熱反応であり、反応時間の短縮により反応熱の奪取が問題となるが、管型反応器を用いて充分反応を行うよう設計することは容易である。

また少量の金属イオンの存在が反応を促進したり、抑制することがわかったが、その原

表 7 塩化メチレンよりヘキサミン合成の工程



(P : ポンプ、加熱および冷却プロセス省略)

因については詳らかでない。反応速度の数量的解析をするには、これらのデータでは不十分であるので別の機会に行いたい。

5. 総 括

塩化メチレンとアンモニア水によるヘキサミン合成について、従来3~9時間要した反応時間を15~30分に短縮する反応条件を見出しその原因を考究した。

さらに反応を連続的に進める工程を案出した。

文 献

- 1) 森田 日本特許 247,039 (昭和33年) 255, 864 (昭和34年)
- 2) 井元・垣内・黄編; “ホルムアルデヒド” p.481 (昭和40年)
- 3) Carter C. B.; USP. 1,499,001 ('24) 1,499,002 ('24) 1,566,822 ('25)
1,630,782 ('27) 1,635,707 ('27)
- 4) Walker; “Formaldehyde” p431, 383 ('53)
- 5) F. Ütz; Süddeut Apoth, Ztg 59 832 ('19) C. A. 14 3345

A Synthesis of Hexamethylenetetramine from Methylenechloride and Ammonia

Minoru MORITA

Department of Chemical Engineering, Faculty of Engineering

On the synthesis of hexamethylenetetramine from methylenechloride and ammonia, an optimum condition was found between 80~90% concentration of ammonia.

The relative rates of liquid ammonia and 80% aqueous ammonia to 34% aqueous ammonia were 0.4~0.5 and 12~18. respectively.

The reaction occurred in aqueous ammonia might take place as an S_N2 reaction, but the reaction mechanism in liquid ammonia was indefinite.

It was also found that the reaction rate increased in the presence of a little amount of Fe ion and decreased with the increase of some ion a little more same ion.